

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 669 348**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **90 14256**

⑤1 Int Cl^s : C 22 B 3/40; C 07 F 9/30; C 22 B 60:00, 59:00, 43:00,
26:00, 21:00, 13:00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.11.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 22.05.92 Bulletin 92/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Leroux Yves, Guy, Pierre, Silvestre
Jean-Paul, François et Wozniak Michel.

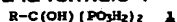
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Sueur & L'Helgoualch.

⑤4 Compositions contenant des dérivés hydroxydiphosphoniques pour l'extraction de cations métalliques.

⑤7 L'invention concerne des compositions et un procédé
pour l'extraction d'ions métalliques contenus dans des so-
lutions aqueuses acides.

Les compositions pour l'extraction d'ions selon l'inven-
tion, capables de fixer des cations métalliques contenus
dans des solutions aqueuses acides, sont caractérisées en
ce qu'elles contiennent au moins un dérivé hydroxydiphos-
phonique répondant à la formule 1



dans laquelle R représente un radical hydrocarboné
ayant au moins 16 atomes de carbone et au moins une
double liaison éthylénique et/ou au moins une ramification,
en solution dans un solvant organique.

Les compositions selon l'invention sont particulièrement
efficaces pour l'uranium.

FR 2 669 348 - A1



Compositions pour l'extraction de cations métalliques

La présente invention a pour objet des compositions et un procédé pour l'extraction d'ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses acides.

5 Depuis de nombreuses années, on a cherché à extraire les ions métalliques contenus dans les eaux usées industrielles, soit pour récupérer des espèces métalliques valorisables, soit pour épurer les eaux avant de les rejeter dans le milieu naturel.

10 De nombreuses techniques font appel aux échangeurs d'ions sous forme de résine ou sous forme d'agent d'extraction liquide-liquide.

Un problème particulier est posé par les ions métalliques contenus dans des milieux acides, spécialement par les acti-
15 nides et certaines terres rares contenues dans des solutions d'acide phosphorique.

Le problème a été partiellement résolu par les compositions extractives décrites dans le brevet européen 38764. Ce brevet décrit l'utilisation de dérivés diphosphoniques dans des
20 procédés d'extraction liquide - liquide. Ces dérivés sont présentés comme étant particulièrement efficaces pour extraire l'uranium de solutions d'acide phosphorique brut dont la teneur en P_2O_5 peut varier de 10 à 50% en poids. Ces dérivés peuvent être notamment des dérivés hydroxydiphosphoniques répondant à
25 la formule $A-(PO_3H_2)_2$ dans laquelle A est un groupe hydroxy méthyle portant un substituant alkyle ayant de préférence au plus deux ramifications sur la chaîne principale.

Les présents inventeurs ont maintenant trouvé de nouvelles compositions particulièrement efficaces pour l'extraction de
30 cations métalliques en solution dans des solutions aqueuses acides.

La présente invention a pour objet des compositions pour l'extraction d'ions métalliques, un procédé d'extraction d'ions métalliques à partir d'une solution acide les contenant, et de
35 nouveaux composés hydroxydiphosphoniques utiles pour lesdites compositions.

Les compositions pour l'extraction d'ions selon l'invention, capables de fixer des cations métalliques contenus dans des solutions aqueuses acides, sont caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un dérivé hydroxydiphosphonique
5 répondant à la formule 1



dans laquelle R représente un radical hydrocarboné ayant au moins 16 atomes de carbone et au moins une double liaison éthylénique et/ou au moins une ramification, en solution dans un
10 solvant organique.

Parmi les radicaux R ayant au moins une double liaison éthylénique, on peut citer l'heptadécényle-8.

Parmi les radicaux R ayant au moins une ramification, on peut citer le méthyl-15 hexadécyle qui donne le dérivé hydroxydiphosphonique de l'acide isostéarique, et le tétra méthyl-
15 2,6,10,14 pentadécyle qui donne le dérivé hydroxydiphosphonique de l'acide phytanique.

Les compositions selon l'invention sont utiles pour l'extraction d'ions de nombreux métaux. Parmi ceux-ci, on peut citer les ions de métaux de transition, notamment Ti(IV), V(V),
20 V(IV), Fe(II), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II). On peut également citer les lanthanides et les actinides, notamment La(III), Ce(IV), Th(IV) et U(IV). On peut citer en outre Ca(II), Al(III), Hg(II) et Pb(II).

25 Les compositions selon l'invention sont particulièrement efficaces pour l'uranium.

Les dérivés hydroxydiphosphoniques 1 présentent une solubilité dans les solvants organiques habituellement utilisés pour l'extraction liquide-liquide, bien supérieure à celle de
30 la plupart des dérivés hydroxydiphosphoniques décrits dans l'art antérieur. Contrairement aux suggestions du brevet européen 38 764 qui présente comme une variante préférée les dérivés hydroxydiphosphoniques ayant au plus deux ramifications sur la chaîne principale, les études menées par les présents inven-
35 teurs ont fait apparaître que la solubilité des dérivés hydroxydiphosphoniques augmente avec le degré de ramification ou d'insaturation du radical R. A titre de comparaison, on a

déterminé la solubilité de différents dérivés $R-C(OH)(PO_3H_2)_2$ dans un mélange kérosène-octanol 90/10. Les solubilités, exprimées en moles par litre, sont données dans le tableau I ci-dessous.

5

TABLEAU I

R	Solubilité
$C_6H_5-CH_2-$ (comparatif)	<0,005
$C_6H_5-C_6H_4-CH_2-$ (comparatif)	0,005
$nC_{17}H_{35}-$ (comparatif)	0,015
éthyle-2-hexyle	0,3
méthyl-15-hexadécyle	>0,5
heptadécényle-8	>0,5
tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécyle	>0,5

En outre, des compositions selon l'invention contenant 1 mole de dérivé hydroxydiphosphonique par litre ont été préparées avec, comme solvant, un mélange kérosène/octanol 90/10. Les viscosités obtenues avec les dérivés de l'acide isostéarique et de l'acide heptadécényle-8 acétique sont équivalentes, et supérieures à celle du dérivé de l'acide phytanique.

Il se confirme ainsi que la solubilité des dérivés hydroxydiphosphoniques 1 augmente avec le degré de ramification du radical R.

La concentration en dérivé hydroxydiphosphonique dans la composition échangeuse d'ions peut varier dans une fourchette relativement large. La limite inférieure n'est pas réellement critique. Toutefois, le volume de composition nécessaire pour extraire une quantité donnée d'ions diminue lorsque la concentration en dérivé augmente.

La limite supérieure est imposée par la viscosité des compositions. La solubilité particulièrement élevée de dérivés 1 conduit à des solutions très visqueuses pour des concentrations voisines de 0,5 mole/l. Au-delà de cette concentration, la viscosité trop élevée empêche d'effectuer des prises d'essai précises et ne permet pas un contact intime entre les phases aqueuse et organique lors des essais d'extraction, ce qui

conduit à des résultats d'extraction dispersés. La concentration en dérivé hydroxydiphosphonique des compositions selon l'invention est avantageusement comprise entre 0,018 et 0,5 mole/litre.

5 Les dérivés hydroxydiphosphoniques répondant à la formule 1 définie ci-dessus permettent d'obtenir une famille particulièrement intéressante de compositions pour l'extraction de cations métalliques à partir de solutions aqueuses acides. En effet, du fait que les dérivés 1 présentent une grande solubilité dans les solvants organiques utilisés pour l'extraction
10 liquide-liquide et qu'ils conservent la faible solubilité dans les milieux aqueux inhérente à l'ensemble des dérivés hydroxydiphosphoniques, ces dérivés présentent un bon coefficient de partage entre une phase organique et une phase aqueuse. Par
15 exemple ce coefficient de partage est de l'ordre de 10^4 dans le cas d'une phase organique constituée d'un mélange kérosène-octanol 80/20 en contact avec une phase aqueuse à 4 moles/litre de HClO_4 .

Parmi les solvants classiquement utilisables pour l'extraction liquide-liquide, on peut citer les mélanges: kérosène/octanol-1, kérosène/Tributylphosphate (TBP), Solv Esso/
20 octanol-1, Solv Esso/TBP, kérosène/Ethyl-2 hexanol.

Il apparaît ainsi que, compte-tenu de la très grande solubilité des dérivés de formule 1, le volume de composition
25 extractive, c'est-à-dire le volume de solvant organique nécessaire pour extraire une quantité donnée d'ions métalliques d'une solution aqueuse, est divisé par environ 20 lorsque l'on utilise des dérivés de formule 1 comportant un radical ramifié ou insaturé, en lieu et place d'un dérivé hydroxydiphosphonique
30 non ramifié tel que le dérivé de l'acide stéarique.

Les dérivés hydroxydiphosphoniques 1 peuvent être préparés par exemple par un procédé tel que décrit dans la demande de brevet WO. 84/00966.

La pureté des dérivés hydroxydiphosphoniques obtenus a été
35 estimée selon plusieurs méthodes complémentaires.

La pureté en masse a été mesurée à partir des courbes de neutralisation. Il est possible d'obtenir, par un procédé de

modélisation, le pourcentage d'acide carboxylique et d'acide phosphoreux restants.

La composition en phosphore a été obtenue par dosage du phosphore par spectrométrie d'émission plasma. Lors de cette détermination, le résultat brut a été diminué du "phosphore" soluble qui représente la quantité de phosphore passant en phase aqueuse lors des premiers contacts avec de l'acide perchlorique. Ce "phosphore" semble correspondre à de l'acide phosphoreux résiduel (0 à 2%).

L'utilisation de la RMN du ^{31}P ne permet pas de déterminer au % près la pureté des dérivés synthétisés. Cependant, cette méthode permet d'affirmer l'absence à quelques % près, d'acide phosphoreux. De plus, elle confirme la présence du groupe hydroxydiphosphonique libre (avec deux atomes de phosphore équivalents), par le déplacement chimique d'un singulet, et l'environnement des deux atomes de phosphore vis-à-vis de la chaîne carbonée par le spectre obtenu selon le mode NON DECOUPLE qui montre dans tous les cas étudiés un triplet dû à la présence d'un CH_2 directement attaché sur le carbone porteur de l'hydroxy et des deux groupes phosphoniques.

La présente invention sera décrite plus en détail par référence aux exemples ci-après, donnés à titre illustratif mais non limitatif.

EXEMPLE 1

Préparation du dérivé hydroxydiphosphonique de l'acide isostéarique

Au cours d'une première étape, on a mélangé 50 g d'acide isostéarique (12 moles) avec 54,2 g (8 moles) de PCl_3 et 40,4 g (10 moles) d' H_3PO_3 dans 30 ml de sulfolane. Après chauffage à 90°C pendant 9 heures, on a obtenu un produit brut brun orangé ayant l'aspect d'une cire molle.

Au cours d'une 2ème étape, on a mélangé le produit brun orangé obtenu avec 90 ml d'eau et 30 ml d' HCl concentré. On a chauffé l'ensemble à 135°C pendant 9 h, puis, après refroidissement, on a obtenu un précipité orange qu'on a filtré.

Au cours d'une 3ème étape, on a procédé à la solubilisation du précipité orangé dans le THF, puis à une deuxième filtration qui a permis d'éliminer les polymères donnant au composé cette couleur orange. On a alors obtenu un précipité blanc.

Au cours d'une quatrième étape, on a repris ce précipité par un mélange (éther + eau).

Après séchage au rotavapor, on a obtenu le produit final ayant la composition pondérale suivante :

dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique	73,8%
H ₃ PO ₃	1,6%
acide isostéarique	3,4%
eau	21,2%

Une purification plus poussée a permis d'obtenir un produit présentant les caractéristiques données dans le tableau II ci-dessous.

EXEMPLE 2

15 Préparation de $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$.

Un mélange de 200 g d'acide oléique, de 48 g d'H₃PO₃ et de 65 g de PCl₃ dans 60 ml de sulfolane a été chauffé sous agitation et sous atmosphère d'azote à 100 °C pendant 9 heures. Ensuite, après refroidissement, on a ajouté 360 ml d'H₂O et 120 ml d'HCl concentré à température ambiante, et chauffé l'ensemble à reflux (130°C) pendant 9 heures. On a purifié le produit d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.

Les résultats des différentes analyses effectuées sur le produit obtenu figurent dans le tableau II ci-dessous.

EXEMPLE 3

25 Préparation du dérivé hydroxydiphosphonique de l'acide phytanique

Au cours d'une première étape, on a mélangé 17 g d'acide phytanique avec 4,5 g d'H₃PO₃ et 6 g de PCl₃ dans 10 ml de sulfolane.

30 L'ensemble a été chauffé sous agitation à 100°C pendant 9 heures. Puis on a ajouté 30 ml d'H₂O et 10 mmol d'HCl concentré

à température ambiante et on a chauffé l'ensemble à reflux (130°C) pendant 9 heures. Puis on a ajouté 200 ml de THF, filtré et chassé le solvant. Enfin, on a purifié le produit d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.

- 5 Les résultats des différentes analyses effectuées sur le produit obtenu figurent dans le tableau II ci-dessous. Dans ce tableau, HDP signifie hydroxydiphosphonique.

TABLEAU II

Dérivés HDP de l'acide	Ph métrie	Plasma	RMN ³¹ P δ en ppm/ PO_4H_3
phytanique	78,1%	79%	20,2
oléique	82,8%	94,5%	20,4
isostéarique	87,8%	97,4%	20,3

10

Les exemples 4 et 5 illustrent l'utilisation des compositions selon l'invention pour l'extraction d'ions U(IV).

EXEMPLE 4

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant
15 960 ppm de U(IV) et 4 moles d' HClO_4 par litre.

La composition extractive était une solution à 0,07 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 10 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition
20 extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 mn, suivi d'une phase de repos n'excédant pas 20 mn.

Après le traitement, la phase organique contenait 9260 ppm de U(IV), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en U(IV)
25 de 34 ppm.

EXEMPLE 5

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 1078ppm de U(IV) et 5 moles d' H_3PO_4 par litre.

La composition extractive était une solution à 0,025 mole
30 de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 10 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition

extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 mn, suivi d'une phase de repos n'excédant pas 20 mn.

Après le traitement, la phase organique contenait 3360 ppm de U(IV), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en U(IV) de 742 ppm.

EXEMPLE 6

Cet exemple illustre l'influence néfaste du tiers solvant sur le rendement de l'extraction des ions U(IV).

Des solutions aqueuses à 50 ppm d'ions U(IV) ont été traitées selon le mode opératoire de l'exemple 4 par différentes compositions extractives contenant le dérivé hydroxydiphosphonique de l'acide isostéarique, dans le mélange octanol-kérosène. Les résultats figurent dans le tableau III ci-dessous. Il apparaît clairement que le rendement de l'extraction diminue lorsque la proportion d'octanol augmente. L'intérêt des dérivés hydroxydiphosphoniques ayant une grande solubilité dans les solvants d'extraction liquide-liquide est ainsi confirmé.

TABLEAU III

dérivé HDP isostéarique	Phase aqueuse U(IV) ppm	Phase organique U(IV) ppm
5% octanol 95% kérosène	11,26	400,6
10% octanol 90% kérosène	24,68	267,4
15% octanol 85% kérosène	36,96	143,6
20% octanol 80% kérosène	48,69	13,1

EXEMPLE 7

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 2000 ppm de Fe (III) et 5 moles d'H₃PO₄ par litre.

La composition extractive était une solution à 0,05 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (70/30). On a mis en contact 2

volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25° pendant 20 minutes suivi d'une phase de repos n'excédant pas 20 minutes. Après le traitement, la phase organique contenait 1991 ppm de Fe(III), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Fe(III) de 1004 ppm.

EXEMPLE 8

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 2000 ppm de Fe(III) et 4 moles d'HClO₄ par litre.

La composition extractive était une solution à 0,05 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (70/30). On a mis en oeuvre le mode opératoire de l'exemple 7.

Après le traitement, la phase organique contenait 2866 ppm de Fe(III), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Fe(III) de 567 ppm.

EXEMPLE 9

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 1744 ppm de Fe(II) et 5 moles d'H₃PO₄ par litre.

La composition extractive était une solution à 0,0247 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en oeuvre le mode opératoire de l'exemple 4.

Après le traitement, la phase organique contenait 737 ppm de Fe(II), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Fe(II) de 1590 ppm.

EXEMPLE 10

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 3000 ppm de Fe(II) et 2 moles d'H₂SO₄ par litre.

La composition extractive était une solution à 0,05 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (70/30). On a mis en oeuvre le mode opératoire de l'exemple 7.

Après le traitement, la phase organique contenait 1392 ppm de Fe(II), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Fe(II) de 2304 ppm.

La comparaison des exemples 7 et 8 concernant Fe(III) et des exemples 9 et 10 concernant Fe(II) montre que la cinétique d'extraction est plus faible pour les cations plus faiblement chargés. En effet, lors du traitement d'une solution de Fe(II) par une composition extractive selon l'invention, la phase la plus concentrée en Fe(II) après traitement, est la phase aqueuse.

Les compositions selon l'invention permettent ainsi de procéder à des extractions sélectives.

10

EXEMPLES 11 à 15

Des solutions aqueuses contenant 5 moles/litre d' H_3PO_4 et une espèce à extraire ont été traitées par une solution à 0,0185 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 10 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 minutes suivi d'une période de repos n'excédant pas 20 minutes.

Le tableau IV ci-dessous donne la nature de l'ion à extraire, sa concentration initiale C(i), sa concentration finale dans la phase organique C(org), et dans la phase aqueuse C(aq). Toutes les concentrations sont exprimées en ppm.

TABLEAU IV

Exemple	ion à extraire	C(i)	C(org)	C(aq)
11	Y(III)	2000	630	1937
12	La(III)	500	880	412
13	Th(IV)	1200	2400	960
14	V(IV)	1200	600	1140
15	V(V)	1200	1450	1055

25

EXEMPLE 16

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 1200 ppm de Ce(IV) et 4 moles d' HClO_4 par litre.

La composition extractive était une solution à 0,0185 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre

d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 10 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 minutes suivi d'une
5 période de repos n'excédant pas 20 minutes.

Après le traitement, la phase organique contenait 2550 ppm de Ce(IV), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Ce(IV) de 945 ppm.

EXEMPLES 17 à 24

10 Des solutions aqueuses contenant 4 moles d'HClO₄ par litre et une espèce à extraire ont été traitées par une solution à 0,02 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en
15 contact 2 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 minutes suivi d'une période de repos n'excédant pas 20 minutes.

Le tableau V ci-dessous donne la nature de l'ion à extraire, sa concentration initiale C(i), sa concentration
20 finale dans la phase organique C(org), et dans la phase aqueuse C(aq). Toutes les concentrations sont exprimées en ppm.

TABLEAU V

Exemples	ion à extraire	C(i)	C(org)	C(aq)
17	V(V)	51	97,4	2,2
18	Ti(IV)	48	92	2
19	Hg(II)	200	214	94
20	Pb(II)	207	187	114
21	Zn(II)	65	6	62
22	Cu(II)	63	7	60
23	Ni(II)	59	1	58
24	Co(II)	59	2	58

25 Ces exemples illustrent le caractère sélectif de l'extraction.

EXEMPLES 25 à 27

Des solutions aqueuses contenant 2 moles d' H_2SO_4 par litre et une espèce à extraire ont été traitées par une solution à 0,05 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (70/30). On a mis en contact 2 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 minutes suivi d'une période de repos n'excédant pas 20 minutes.

Le tableau VI ci-dessous donne la nature de l'ion à extraire, sa concentration initiale $C(i)$, sa concentration finale dans la phase organique $C(\text{org})$, et dans la phase aqueuse $C(\text{aq})$. Toutes les concentrations sont exprimées en ppm.

TABLEAU VI

Exemples	ion à extraire	$C(i)$	$C(\text{org})$	$C(\text{aq})$
25	V(V)	3000	4246	880
26	V(IV)	3000	3088	1456
27	Ti(IV)	500	1000	0

Les exemples 25 et 26 confirment que la cinétique d'extraction est plus faible pour les cations faiblement chargés.

EXEMPLE 28

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 40 ppm de Ca(II) et 0,1 mole d' HClO_4 par litre.

La composition extractive était une solution à 0,02 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 2 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 minutes suivi d'une période de repos n'excédant pas 20 minutes.

Après le traitement, la phase organique contenait 71 ppm de Ca(II) , la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Ca(II) de 5 ppm.

EXEMPLE 29

La solution à traiter était une solution aqueuse contenant 27 ppm de Al(III) et 2 moles d'HClO₄ par litre.

La composition extractive était une solution à 0,02 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 2 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive dans les conditions suivantes : contact intime sous agitation mécanique à 25°C pendant 20 minutes suivi d'une période de repos n'excédant pas 20 minutes.

Après le traitement, la phase organique contenait 2 ppm de Al(III), la phase aqueuse avait une teneur résiduelle en Al(III) de 26 ppm.

EXEMPLES 30 à 35

Des solutions aqueuses d'H₃PO₄ contenant l'ion U(IV) ont été traitées par des solutions à 0,005 mole d'un dérivé hydroxydiphosphonique par litre d'un mélange kérosène/octanol. On a mis en oeuvre le mode opératoire de l'exemple 4.

Le tableau VII ci-dessous donne la nature du dérivé hydroxydiphosphonique, la concentration initiale C(i) de l'ion U(IV) à extraire, sa concentration finale dans la phase organique C(org) et dans la phase aqueuse C(aq), et la concentration C(H) en H₃PO₃ de la solution à traiter. Les teneurs en U(IV) sont exprimées en ppm, la concentration en acide est exprimée en moles/l.

TABLEAU VII

Exemple	Dérivé HDP de l'acide :	C(i)	C(org)	C(aq)	C(H)	Kérosène/ Octanol
30	phytanique	50	200	30	10	90/10
31	oléique	50	160	34	10	90/10
32	isostéarique	50	260	24	10	90/10
33	phytanique	400	500	350	5	80/20
34	oléique	400	537	346	5	80/20
35	isostéarique	400	650	335	5	80/20

L'ensemble des exemples précédents fait apparaître que, parmi les ions ayant fait l'objet d'essais d'extraction, la plupart ont tendance à se concentrer dans la phase organique. Certains toutefois se concentrent dans la phase aqueuse. En choisissant les compositions appropriées, il est par conséquent possible d'effectuer des extractions sélectives.

EXEMPLE 36

Un acide phosphorique industriel brut vert fabriqué à partir d'un minerai de phosphate originaire de Caroline du Nord (USA) a été traité.

Le tableau suivant donne la composition de cet acide.

P ₂ O ₅	357,7 g/l	Cs	12 mg/l	La	10 mg/l
SO ₄	24,6 g/l	Cl	1,4 g/l	Mn	43 mg/l
F	12,2 g/l	Si	2,2 g/l	Ni	23 mg/l
Ca	0,76 g/l	As	6 mg/l	Pb	1 mg/l
Mg	4,01 g/l	Cd	25 mg/l	Ti	357 mg/l
Fe	5,7 g/l	Co	1,5 mg/l	U	68,5 mg/l
Al	2,33 g/l	Cr	0,5 mg/l	V	30 mg/l
Na	0,57 g/l	Cu	1,5 mg/l	Y	50 mg/l
K	0,42 g/l	Eu	1 mg/l	Zn	335 mg/l
				C(org)	0,1 g/l

La solution aqueuse à traiter a été préalablement réduite par Fe(0) au degré d'oxydation 0, sous forme de limaille ou de poudre par exemple. Ensuite, on a effectué 7 contacts successifs à 20°C pendant 20 minutes suivis d'un repos n'excédant pas 20 minutes avec une solution extractive à 0,02 mole de dérivé hydroxydiphosphonique d'acide isostéarique par litre d'un mélange kérosène/octanol (90/10). On a mis en contact 10 volumes de la solution aqueuse avec 1 volume de composition extractive.

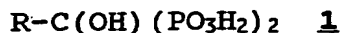
Après le deuxième contact tout l'uranium a été extrait (il en demeurait moins de 5% après le premier contact). Une fois l'uranium extrait, on a extrait prioritairement le lanthane, l'yttrium, puis le titane et enfin le fer.

Après 7 contacts, 100% de l'uranium, 61% du lanthane, 24% de l'yttrium, 22% du titane et 1,5% du fer étaient extraits.

Les exemples donnés ci-dessus, bien que réalisés dans des conditions non optimisées, font apparaître néanmoins la grande
5 efficacité des compositions extractives de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Compositions pour l'extraction d'ions métalliques
5 contenus dans des solutions aqueuses acides, caractérisées en ce qu'elles comportent, en solution dans un solvant organique, au moins un dérivé hydroxydiphosphonique répondant à la formule



dans laquelle R représente un radical hydrocarboné comportant
10 au moins 16 atomes de carbone et au moins une insaturation éthylénique et/ou une ramification.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le radical R représente un radical heptadécène-8.

3. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en
15 ce que le radical R est un radical méthyl-15 hexadécyle.

4. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le radical R est un radical tétra-méthyl-2,6,10,14 pentadécyle.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendications
20 1 à 4, caractérisées en ce que la concentration en dérivé hydroxydiphosphonique est comprise entre 0,018 et 0,5 mole/litre.

6. Procédé d'extraction d'ions métalliques contenus dans une solution aqueuse acide, caractérisé en ce qu'il consiste à
25 mettre en contact ladite solution aqueuse acide avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour l'extraction d'ions de métaux de transition.

8. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce
30 qu'il est mis en oeuvre pour des ions lanthanides ou actinides.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les ions à extraire sont U(IV), Th(IV), La(III), Ce(IV).

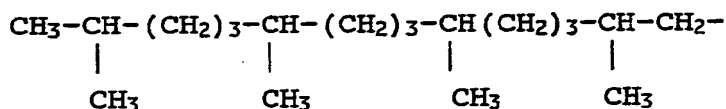
10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce
35 qu'il est mis en oeuvre pour l'extraction de Ca(II), Al(III), Hg(II) ou Pb(II).

11. Dérivé hydroxydiphosphonique répondant à la formule $R-C(OH)(PO_3H_2)_2$ dans laquelle R représente un radical hydrocarboné comportant au moins 16 atomes de carbone et au moins une insaturation éthylénique et/ou une ramification.

- 5 12. Dérivé selon la revendication 11, caractérisé en ce que R représente $CH_3-CH-(CH_2)_{14}-$



- 10 13. Dérivé selon la revendication 11, caractérisé en ce que R représente



- 15 14. Dérivé selon la revendication 11, caractérisé en ce que R représente $CH_3-(CH_2)_7-C=C-(CH_2)_7-$